

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

優先権	第一の国名	第一の出願日	出願番号
主張	アメリカ合衆国	1976年9月2日	第609892号
		19年月日第	号

2000円 (Y.4.000) 特許願 (特許法第38条ただし書)
(2) 後記号なし

特許庁長官 殿 昭和51年9月1日

1. 発明の名称 エポキシ及びヒドロキシル含有有機物質
オゾンエクエキアント
に基づく光共重合可能組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

居所 アメリカ合衆国ミネソタ州セントポール、
メープルウッド、ハドソン ロード 2501番
氏名 ジョージ、ヘンリー、スミス (ほか名)

4. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ミネソタ州セントポール、
メープルウッド、ハドソン ロード 2501番
名称 ミネソタ、マイニング、アンド、
マニュファクチャリング、コン

(代表者) カーロス、ウイリアム、ルイス 51.9.1

国籍 アメリカ合衆国 51 103780

5. 代理人

居所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング 331
電話 (211) 3651 (代表) 51.9.1

氏名 (6669)井理士 浅村 鑑 (ほか3名)

方式
審査

明細書

1. 発明の名称

エポキシ及びヒドロキシル含有有機物質に基づく光共重合可能組成物

2. 特許請求の範囲

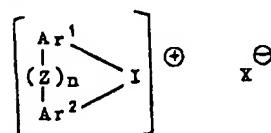
(1) (a) 約1.5より大きいエポキシド官能性を有する第1有機物質：

(b) 少くとも1のヒドロキシル官能性を有する

第2有機物質；及び

(c) ホト開始剤が

(I) 式



(式中 Ar^1 と Ar^2 は4ないし20炭素原子を有する芳香族基でありかつフェニル、チエニル、フラン基及びピラゾリル基からなる群から選択され；Zは酸素；イオウ； $S=O$ ； $O=O$ ； $O=S=O$ ； $R-N$ ここでRはア

⑪特開昭 52-30899

⑬公開日 昭52.(1977)3.8

⑭特願昭 51-103780

⑮出願日 昭51.(1976)9.1

審査請求 未請求 (全18頁)

庁内整理番号

6714 45

7438 48

⑯日本分類

26(5)K21

25(1)A271

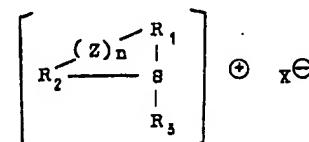
⑰Int.Cl²

C08G 59/68

C08K 5/00

リール又はアシールである；炭素対炭素結合；又は R_1-O-R_2 ここで R_1 と R_2 は水素、1ないし4炭素のアルキル基、及び2ないし4炭素のアルケニル基から選択される；からなる群から選択され、そしてnはゼロ又は1であり；そしてしかもX⁻はテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、及びヘキサフルオロアンチモネットから選択されたハロゲン含有錯陰イオンである)を有する芳香族ヨードニウム錯塩；そして

(II) 式



(R_1 、 R_2 及び R_3 は4ないし20炭素原子を有する芳香族基及び1ないし20炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され；しかも R_1 、 R_2 及び R_3 の少くとも一

つは芳香族であり；しかもZは酸素；イオウ； $\text{S}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ； $\text{R}-\text{N}$ ここでRはアリール又はアシルである；炭素対炭素結合；又は $\text{R}_4-\text{O}-\text{R}_5$ ここで R_4 と R_5 は水素、1ないし4炭素原子を有するアルキル基及び2ないし4炭素原子を有するアルケニル基からなる群から選択される；からなる群から選択され；そしてロはゼロ又は1であり；そしてXはテトラフルオロポレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、及びヘキサフルオロアンチモネートから選択されたハロゲン含有錯陰イオンである)を有する芳香族スルホニウム錯塩、

からなる群から選択された錯塩ホト開始剤であることを特徴とする開始剤、

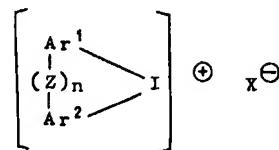
を含むことを特徴とする重合可能な組成物。

- (2)(a) 約1.5より大きいエポキシド官能性を有する第1有機物質；
(b) 少くとも2のヒドロキシル官能性を有する

第2有機物質；及び

(c) ホト開始剤が

(I) 式

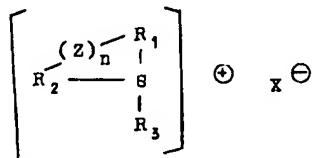


(式中 Ar^1 と Ar^2 は4ないし20炭素原子を有する芳香族基でありかつフェニル、チエニル、フラニル及びピラゾリル基からなる群から選択され；Zは酸素；イオウ； $\text{S}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ； $\text{R}-\text{N}$ ここでRはアリール又はアシルである；炭素対炭素結合；又は $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$ ここで R_1 と R_2 は水素、1ないし4炭素のアルキル基、及び2ないし4炭素のアルケニル基から選択される；からなる群から選択され、そしてロはゼロ又は1であり；そしてしかもX⁻はテトラフルオロポレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、及びヘキサフルオロアンチモネートから選択され

5

たハロゲン含有錯陰イオンである)を有する芳香族ヨードニウム錯塩；そして

(II) 式



(式中 R_1 、 R_2 及び R_3 は4ないし20炭素原子を有する芳香族基及び1ないし20炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され；しかも R_1 、 R_2 及び R_3 の少くとも一つは芳香族であり；しかもZは酸素；イオウ； $\text{S}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ； $\text{R}-\text{N}$ ここでRはアリール又はアシルである；炭素対炭素結合；又は $\text{R}_4-\text{O}-\text{R}_5$ ここで R_4 と R_5 は水素、1ないし4炭素原子を有するアルキル基、及び2ないし4炭素原子を有するアルケニル基からなる群から選択される；からなる群から選択され、そしてロはゼロ又

4

は1であり；そしてX⁻はテトラフルオロポレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、及びヘキサフルオロアンチモネートから選択されたハロゲン含有錯陰イオンである)を有する芳香族スルホニウム錯塩、

からなる群から選択された錯塩ホト開始剤であることを特徴とする開始剤、

を含むことを特徴とする重合可能な組成物。

5発明の詳細を説明

本発明は光重合可能な組成物に関するものである。更に特に本発明はエポキシド官能性を有する有機物質及びヒドロキシル官能性を有する他の有機物質を含む組成物に関するものである。この組成物は更にホト開始剤として芳香族スルホニウム又はヨードニウム錯塩を含み、そして活性輻射線又は電子ビーム照射へ露出により硬化される。

本発明に従つて活性輻射線又は電子ビーム照射へ露出により容易に光硬化される光共重合可能な組成物が供される。この組成物は下記のものを含

む：

- (a) 約 1.5 より大きいエポキシド官能性を有する第 1 有機物質；
- (b) 少くとも 1 のヒドロキシル官能性を有する第 2 有機物質；及び
- (c) 芳香族ヨードニウム錯塩及び芳香族スルホニウム錯塩からなる群から選択された錯塩ホト開始剤。選択的に、そして好ましくは、この組成物はホト開始剤のための増感剤を含む。

本発明の光共重合可能な組成物は従来公知の組成物の欠点に打勝つ。例えば、本発明の組成物は優れた貯蔵寿命を有するワンパートの (one-part) 安定な組成物であり、そして室温又はそれ以下でさえ光重合可能である。組成物中のエポキシドの当量の数がヒドロキシル含有物質の当量より大きい時には、硬化した組成物は優れたタフネス；耐摩耗性；金属、ガラス、プラスチック、木材及び他の表面への接着性及び化学的攻撃に対する耐性を有する。このエポキシドが組成物の比較的少量のフラクションを構成し、そしてヒドロキシル含

特開昭52-30899(3)
有物質が多官能性である時には、生成する硬化した組成物の特性は主としてヒドロキシル含有物質の特性に依存する。また、液体ヒドロキシル含有有機物質は液体エポキシドと結合されて低粘度と優れた熱安定性の無溶媒被覆を供する；しかもこの組成物は揮発物の放出なしに、急速に光硬化されて他の望ましい性質を損失することなく丈夫な、可機性被覆を供する。更に、無溶媒液体組成物を使用する時には、溶媒被覆に関連した問題と欠点が排除され、そしてエネルギー消費と汚染が最小にされる。本発明の組成物は種々の適用、例えば光硬化可能なインキビヒクル、研磨粒子のための結合剤、塗料、接着剤、リトグラフィーとレリーフ印刷版面のためのコーティング、金属、木材等のための保護コーティングに使用できる。

エポキシドのための共単量体として適当なヒドロキシル含有有機物質の選択により、光又は電子ビームへ露出により容易に硬化されて所望の物理的性質を有する硬化した組成物を供する、貯蔵安定性、ワンパートの光硬化可能組成物が容易に得

7

られる。

本発明の組成物に有用なエポキシ含有物質は環開裂により重合可能なオキシラン環（即ち， $-C-O-C-$ ）を有する任意の有機化合物である。広くエポキシドと称されるこの物質は単體エポキシ化合物及び重合体型のエポキシドを含み、そして脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式である。これらの物質は一般に平均して分子当たり少くとも 1.5 の重合可能なエポキシ基（好ましくは分子当たり 2 つ又はそれ以上のエポキシ基）を有する。重合体エポキシドは末端エポキシ基を有する線状重合体（例えばポリオキシアルキレングリコールのジグリシルエーテル）、スケルタル（skeletal）オキシラン単位を有する重合体（例えばポリプロピレンポリエポキシド）、及びペンデントエポキシ基を有する重合体（例えばグリシジルメタクリレート重合体又は共重合体）を含む。このエポキシドは純粹な化合物であるが、一般に分子当たり一つ、二つ又はそれ以上のエポキシ基を含有する混合物である。分子当たりエポキシ基の「平均の」数は存在す

8

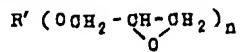
るエポキシ分子の総数でエポキシ含有物質中のエポキシ基の総数を割ることにより決められる。

これらのエポキシ含有物質は低分子量單量体物質ないし高分子量重合体と異なり、そしてそのパックボーンと置換基の性質で非常に異なる。例えば、パックボーンは任意の型式でよくかつその置換基は室温でオキシラン環と反応性である活性水素原子を含まない任意の基でよい。許容し得る置換基の例はハロゲン、エステル基、エーテル、スルホネート基、シロキサン基、ニトロ基、ホスフェート基等を含む。エポキシ含有物質の分子量は 5 ないし約 100,000 又はそれ以上と異なる。種々のエポキシ含有物質の混合物がまた本発明の組成物に使用できる。

有用なエポキシ含有物質はエポキシシクロヘキサンカルボキシレートのようシクロヘキセンオキシド基を含有するものを含み、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-2-メチル-シクロヘキシルメチル-3,4-

エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、及びビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペートにより例示される。この性質の有用をエポキシドの更に詳細なリストについて、米国特許No.3,117,099が参照される。

本発明の実施に特に有用である別のエポキシ含有物質は式：



(式中R'はアルキル又はアリールであり、そしてnは1ないし6の整数である)のグリシジルエーテル単量体を含む。多価フェノールと過剰のクロロヒドリン、例えばエピクロロヒドリンを反応させることによつて得られた多価フェノールのグリシジルエーテル(例えば、2,2-ビス-(2,3-エポキシプロポキシフェノール)プロパンのジグリシジルエーテル)がその例である。本発明の実施に使用できるこの型式のエポキシドの別の例は米国特許No.3,018,262及びリー(Lee)

11

チル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキセンカルボキシレート(例えば、ユニオンカーバイド社からの「ERL-4201」(商品名)、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(2,3-エポキシ-シクロペンチル)エーテル、ポリポロビレングリコールで変性された脂肪族エポキシ、ジペンテニオキシド、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ官能性を含有するシリコーン樹脂、難燃性エポキシ樹脂、フェノール-ホルムアルデヒドノボラックの1,4-アタンジオールジグリシジルエーテル[例えば、ダウケミカル社からの「DEN-431」及び「DEN-438」(商品名)]及びレゾルシノールジグリシジルエーテルを含む。

なお他のエポキシ含有物質は一つ又はそれ以上の共重合可能をビニル化合物とグリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートのようなグリシドールのアクリル酸エステルの共重合体である。この共重合体の例は1:1ステレングリシジルメタクリレート、1:1メチルメタクリレート

特開昭52-30899(4)
及びネビル(Neville)による「Handbook of Epoxy Resins」マグローヒル出版社、ニューヨーク(1967)に記載される。

本発明に使用できる多くの市販のエポキシ含有物質がある。特に、容易に利用し得るエポキシドはオクタデシレンオキシド、エピクロロヒドリン、ステレンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシドール、グリシジルメタクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えばシエルケミカル社からの「エポン(Epon)828」、「エポン1004」、及び「エポン1010」、ダウケミカル社からの「DER-331」、「DER-332」、及び「DER-334」の商品名で市販されるもの)、ビニルシクロヘキセンジオキシド(例えばユニオンカーバイド社からの「ERL-4206」(商品名)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(例えば、ユニオンカーバイド社からの「ERL-4221」(商品名)、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメ

12

-グリシジルアクリレート及び6.2.5:2.4:15.5メチルメタクリレート-エチルアクリレート-グリシジルメタクリレートである。

他の有用をエポキシ含有物質は周知であり、そしてエピクロロヒドリンのようをエポキシド、例えばエピクロロヒドリン；アルキレンオキシド、例えばプロピレンオキシド；アルケニルオキシド、例えばブタジエンオキシド；グリシジルエステル、例えばエチルグリシデートを含む。

本発明に使用されるヒドロキシル含有物質は少くとも1の、そして好ましくは少くとも2のヒドロキシル官能性を有する任意の液体又は固体の有機物質でよい。また、ヒドロキシル含有有機物質は他の「活性水素」を含まない。用語の「活性水素」は周知でありそして通常当業界で使用され、かつここで使用される時これはツエレビチノフ(Zerewitinoff)によるJ.Am.Chem.Soc.第49巻、3181(1927)に記載される方法により決定される活性水素を意味する。勿論、ヒドロキシル含有物質はまた熱的又は光分解的に不安定

である基を実質上含まない；即ち、この物質は約100°C以下の温度で、又は光共重合可能組成物に対して所望の硬化条件の間に出会い活性光又は電子ビーム照射の存在で分解せず、又は揮発性成分を放出しない。

好ましくはこの有機物質は二つ又はそれ以上の第一又は第二脂肪族水酸基を含む（即ち、この水酸基は非芳香族炭素原子に直接結合される）。この水酸基は末端に配置され、又はこれらは重合体又は共重合体からぶら下っている。（pendent）ヒドロキシル含有有機物質の分子量（即ち数平均分子量）は非常に低い（例えば62）ものから非常に高いもの（例えば百万又はそれ以上）で異なる。ヒドロキシル含有物質の当量（即ち、数平均当量）は好ましくは約3ないし5000の範囲内である。より高い当量の物質が使用される時には、これらは共重合の速度と程度を減ずる傾向を示す。

1のヒドロキシル官能性を有する好適な有機物質の代表例はアルカノール、ポリオキシアルキ

特開昭52-30899(5)
ングリコールのモノアルキルエーテル、アルキ
ングリコールのモノアルキルグリコールエーテル
及び当業者に公知の他のものを含む。

有用な単量体ポリヒドロキシ有機物質はアルキ
レングリコール（例えば、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタン
ジオール、2-エチル-1,6-ヘキサンジオール、
ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、
1,18-ジヒドロキシオクタデカン、3-クロ
ロ-1,2-プロパンジオール）、ポリヒドロキ
シアルカン（例えば、グリセリン、トリメチロー
ルエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール
及び他のポリヒドロキシ化合物、例えばN,N-
ビス（ヒドロキシエチル）ベンズアミド、2-ブ
チシ-1,4-ジオール、4,4'-ビス（ヒドロ
キシメチル）ジフェニルスルホン、ひまし油等を
含む。

有用な重合体ヒドロキシ含有物質の代表例はボ
リオキシエチレン、及びジオールに対して100
ないし5000の、又はトリオールに対して70

15

ないし3300の当量に対応する、約200ないし約10,000の分子量のポリオキシプロピレン
グリコールとトリオール；種々の分子量のポリテ
トラメチレングリコール；他の遊離基重合可能な
単量体、例えばアクリレートエステル、ハロゲン
化ビニル又はステレンとヒドロキシプロピルとヒ
ドロキシエチルアクリレート及びメタクリレート
の共重合体；ビニルアセテート共重合体の加水分
解又は一部加水分解によって形成されたペンデン
ト水酸基を含有する共重合体、ペンデント水酸基
を含有するポリビニルアセタール樹脂；ヒドロキ
シエチル化及びヒドロキシプロピル化セルロース
のような変性モルロース重合体；ヒドロキシ末端
化ポリエステル及びヒドロキシ末端化ポリラクト
ン及びヒドロキシ末端化ポリアルカシンを含む。

有用な市販のヒドロキシル含有物質はポリテ
ラメチレンエーテルグリコールの「ポリメグ
(Polymeg)」（商品名）シリーズ（クーカー
・ツ社から市販）、例えば「ポリメグ」（商品名）
650、1000及び2000；第二水酸基を有

16

するポリオキシアルキレンテトロールの「ペプ
(Pep)」（商品名）シリーズ、例えば「ペプ」（商品
名）450、550及び650；ポリビニルアセ
タール樹脂の「ブチバール(Butvar)」（商品名）
シリーズ（モンサントケミカル社から市販）、例
えば「ブチバール」（商品名）B-72A、B-
73、B-76、B-90及びB-98；「フォ
ームバー(Formvar)」（商品名）7/70、12
/85、7/95B、7/95E、15/95S及
び15/95B；ポリカプロラクトンポリオ
ールの「POP」（商品名）シリーズ（ユニオンカ
ーバイドから市販）、例えば「POP」（商品名）
0200、0210、0230、0240、0300；
脂肪族ポリエステルジオールの「パラプレックス
(Paraplex)」（商品名）（ロームア
ンドハスから市販）；飽和ポリエステルポリオ
ールの「マルトロン(Multron)」R（商品名）シリ
ーズ（モーベイケミカル社から市販）、例如
「マルトロン」（商品名）R-2、R-12A、
R-16、R-18、R-58、R-68、及
び

R - 74 ; 約 100 の当量を有するヒドロキシプロピル化セルロースの ' クルセル (Klucel E') (商品名) (ハーキュレス社から市販) ; 及び約 400 のヒドロキシル当量を有するセルロースアセテートアセテートエステルの ' アルコールソリューバルアセテート (Alcohol Soluble Butyrate)' (商品名) (イーストマンコダックから市販) を含む。

本発明の組成物に使用されるヒドロキシ含有有機物質の量はエポキシドとのヒドロキシル含有物質の相溶性、ヒドロキシル含有物質の当量と官能性、最終硬化組成物に所望される物理的性質、光硬化の所望される速度等の要因に応じて、広い範囲にわたつて異なる。

概して言えば、組成物中のヒドロキシル含有物質の増加する量と共に、硬化生成物は改良された衝撃抵抗、溶質への接着、可撓性及び硬化中減少した収縮を示し、そして対応して硬度、引張強さ及び耐溶剤性に徐々の減少がある。

単官能性及びポリ官能性ヒドロキシル含有物の

19

としてエポキシ樹脂の可撓化（例えば金属上の保護被覆のために）が望まれる適用に対して、0.001 / 1 倍度の低い比が改良された結果を供する。エポキシドが主としてポリヒドロキシ含有フィルム形成性然可塑性有機物質のための不溶化剤として供される適用に対して（例えば、印刷版面のための被覆）、エポキシド当量に対するヒドロキシル当量の比は 1.0 / 1 程度に高い。概して言えば、ヒドロキシル当量が高くなるにつれて、この物質は硬化組成物へ一定程度のタフネスと可撓性を付与することに更に有効である。

所用の時には、ヒドロキシル含有物質の混合物が使用できる。例えば、二つ又はそれ以上のポリ官能性ヒドロキシ物質の混合物、ポリ官能性ヒドロキシ物質と共に一つ又はそれ以上の単官能性ヒドロキシ物質を使用できる。

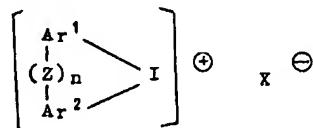
本発明の組成物に無用であるホト開始剤は 2 種類、即ち芳香族ヨードニウム錯塩と芳香族スルホニウム錯塩である。

芳香族ヨードニウム錯塩は式：

両方は本発明の組成物に所望の結果を供するけれども、ポリ官能性ヒドロキシル含有物質の使用が多くの適用に対して極めて好ましいが、単官能性ヒドロキシル含有物質が低粘度、溶剤を含まない被覆組成物を供するのに特に有効である。明らかに 2 以下（例えば 1 ないし 1.5 ）の官能性を有するヒドロキシル含有有機物質を使用する時には、エポキシの当量当り約 0.2 より大きい当量のヒドロキシルが一般に内部強度と引張強さにおいて低くそして溶剤攻撃を受け易く、結果的に多くの適用に対して不適当である硬化組成物を供する傾向を示す。この傾向はヒドロキシル含有物質の増加する当量と共に益々より明白になる。従つて、単官能性ヒドロキシ物質を使用する時には、その当量が約 2.5 0 より大きくなることが好ましい。

ポリ官能性ヒドロキシル含有物質が使用される時には、硬化組成物に所望される性質に応じて、これは任意の量で使用できる。例えば、エポキシドの当量に対するヒドロキシル含有物質の当量の比は約 0.001 / 1 ないし 1.0 / 1 で異なる。主

20



〔式中 Ar^1 と Ar^2 は 4 をいし 2.0 炭素原子を有する芳香族基でありそしてフェニル、チエニル、フランニル及びピラゾリル基からなる群から選択され； Z は酸素；イオウ； $S=O$ ； $O=S=O$ ； $R-N$ ここで R はアリール（フェニルのようをしないし 2.0 炭素の）、又はアシル（アセチル、ベンゾイル等のようを 2 ないし 2.0 炭素の）である；炭素対炭素結合；又は R_1-O-R_2 ここで R_1 と R_2 は水素、1 ないし 4 炭素のアルキル基、及び 2 ないし 4 炭素のアルケニル基から選択される；からなる群から選択され、そして X^- はテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスファート、ヘキサフルオロアルセノート及びヘキサフルオロアンチモネットから選択されたハロゲン含有錯陰イオンである〕のものである。

芳香族ヨードニウム陽イオンは安定でありかつ当業者に周知でありそして認められている。例えば、米国特許16,556,590(1959.3.7)、16,598(1959.3.7)及び16,551,87(1959.3.7)；エフ・ペリンガー(F. Beringer)等のDiaryliodonium Salts IX, J. Am. Chem. Soc. 81, 542-51 (1959) そしてエフ・ペリンガー等のDiaryliodonium Salts XXIII, J. Chem. Soc. 1964, 442-51；エフ・ペリンガー等のIodonium Salts Containing Heterocyclic Iodine, J. Org. Chem. 30, 1141-8(1965)を参照せよ。

代表的なAr¹及びAr²基はフェニル、チエニル、フラニル及びピラゾリル基から選択された4ないし20炭素原子を有する芳香族基である。これらの芳香族基は選択的に一つ又はそれ以上の縮合ベンゾ環(例えば、ナフチル等；ベンゾチエニル、ジベンゾチエニル；ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル等)を有してもよい。この芳香族基はまたエポキシド及びヒドロキシと本質上非反応性である下記の非塩基性基の一つ又はそれ以上で置換さ

れてもよい：ハロゲン、ニトロ、N-アリールアニノ基、エステル基(例えばアルコキシカルボニル、例えばメトキシカルボニル及びエトキシカルボニル、フェノキシカルボニル)、スルホエステル基(例えばアルコキシスルホニル、例えばメトキシスルホニル及びブトキシスルホニル、フェノキシスルホニル等)、アミド基(例えばアセトアミド、プロピルアミド、エチルスルホアミド等)、カルバミル基(例えばカルバミル、N-アルキルカルバミル、N-フェニルカルバミル等)、スルファミル基(例えば、スルファミル、N-アルキルスルファミル、N,N-ジアルキルスルファミル、N-フェニルスルファミル等)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等)、アリール基(例えばフェニル)、アルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ)、アルキルスルホニル(例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基)、ペルフルオロアルキル基(例えば

25

トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル等)、及びペルフルオロアルキルスルホニル基(例えばトリフルオロメチルスルホニル、ペルフルオロプロピルスルホニル等)。

芳香族ヨードニウム錯塩ホト開始剤の好適を例は下記のものを含む：

ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート
ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート
フェニル-4-メチルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート
ジ(4-ヘプチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート
ジ(5-ニトロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート
ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート
ジ(ナフチル)ヨードニウムテトラフルオロボレート
ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨード

24

ニウムテトラフルオロボレート
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート
ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート
ジ(4-フェノキシフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート
フェニル-2-チエニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート
5,5-ジメチルピラゾリル-4-フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート
2,2'-ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート
ジ(2,4-ジクロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート
ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキ

サフルオロホスフエート
 ジ(4-プロモフェニル)ヨードニウムヘキサ
 フルオロホスフエート
 ジ(3-カルボキシフェニル)ヨードニウムヘ
 キサフルオロホスフエート
 ジ(3-メトキシカルボニルフェニル)ヨード
 ニウムヘキサフルオロホスフエート
 ジ(3-メトキシスルホニルフェニル)ヨード
 ニウムヘキサフルオロホスフエート
 ジ(4-アセトアミドフェニル)ヨードニウム
 ヘキサフルオロホスフエート
 ジ(2-ベンゾチエニル)ヨードニウムヘキサ
 フルオロホスフエート

本発明の組成物に使用に適している芳香族ヨー
 ドニウム錯塩の中で好適な塩はジアリールヨード
 ニウムヘキサフルオロホスフエート及びジアリー
 ルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネットで
 ある。一般にこれらの塩は更に熱安定性であり、
 よりはやい反応を促進し、そして錯イオンの他の
 芳香族ヨードニウム塩より不活性有機溶媒に更に

特開昭52-30899(8)
 可溶性であるので、これらが好ましい。

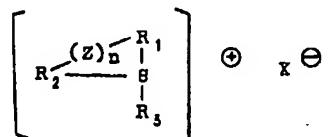
この芳香族ヨードニウム錯塩はペリンガー等の
 J. Am. Chem. Soc. 81, 342 (1959) の教示に従
 つて(例えばジフェニルヨードニウムビサルフエ
 ートのよう)対応する芳香族ヨードニウム単純
 塩の複分解により製造される。かくして、例え
 錯塩ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレ
 ートは水約50 ml中の銀フルオロボレート2.9.2
 g(150ミリモル)、フルオロホウ酸2 g及び
 リン酸0.5 gを含有する水溶液を60°Cで塩化ジ
 フェニルヨードニウム4.4 g(139ミリモル)
 の溶液へ添加することにより製造される。沈殿す
 るハロゲン化銀をろ別しそしてこのろ液を濃縮し
 て再結晶により精製されるジフェニルヨードニウ
 ムフルオロボレートを生ずる。

(1)硫酸中の硫酸ヨージルと二つの芳香族化合物
 のカップリング、(2)酢酸・無水酢酸・硫酸中のヨ
 ウ素酸塩と二つの芳香族化合物のカップリング、
 (3)酸の存在でアシル化ヨージンと二つの芳香族化
 合物のカップリングそして(4)酸の存在で別の芳香

27

族化合物とヨードン化合物、ヨードソジアセテ
 ト又はヨードオキシ化合物の縮合を含む種々の方
 法により前記のペリンガー等に従つてこの芳香族
 ヨードニウム単純塩が製造される。方法(3)、例え
 ばベンゼン5.5 ml、無水酢酸5.0 ml及びヨウ素
 酸カリウム5.3.5 gのよくかきませた混合物へ
 5°Cで8時間にわたつて濃硫酸3.5 ml及び無水酢
 酸5.0 mlの混合物を添加することによつてジフェ
 ニルヨードニウムビサルフエートが製造される。
 この混合物を0-5°Cで更に4時間かきませ、そ
 して48時間室温でかきませ、そしてジエチルエ
 テル5.0 mlで処理する。濃縮すると、粗ジフェ
 ニルヨードニウムビサルフエートが沈殿する。
 所望に応じて、これは再結晶により精製できる。

本発明の組成物の使用に適した芳香族スルホニ
 ュム錯塩ホト開始剤は式:



28

[式中 R_1 、 R_2 及び R_3 はこの基の少くとも一つが
 芳香族である場合には、同一又は異なつてもよく、
 そしてこの基は4ないし20炭素原子を有する芳
 香族基(例えば置換及び未置換フェニル、チエニ
 ル、及びフラニル)及び1ないし20炭素原子を
 有するアルキル基からなる群から選択できる]に
 より定義できる。ここで使用される用語の「アル
 キル」は置換アルキル基(例えば、ハロゲン、ヒ
 ドロキシ、アルコキシ、アリールのような置換基)
 を含むことを意味する。好ましくは、 R_1 、 R_2 、及
 び R_3 は各々芳香族である。Zは酸素；イオウ；
 $\begin{array}{c} | \\ S=O \\ | \end{array}$ ； $\begin{array}{c} | \\ O=S \\ | \end{array}$ ； $\begin{array}{c} | \\ O=S-O \\ | \end{array}$ ； $\begin{array}{c} | \\ R-N \\ | \end{array}$ ここでRはアリー
 ル(4ないし20炭素の、例えばフェニル)又は
 アシール(2ないし20炭素の、例えばアセチル、
 ベンゾイル等)である；炭素対炭素結合；又は
 $\begin{array}{c} | \\ R_4-O-R_5 \\ | \end{array}$ ここで R_4 と R_5 は水素、1ないし4炭素
 原子を有するアルキル基、及び2ないし4炭素原
 子を有するアルケニル基からなる群から選択され
 る；からなる群から選択され、そしてロはゼロ又
 は1であり；そして \oplus はテトラフルオロボレー

ト、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート及びヘキサフルオロアンチモネートからなる群から選択されたハロゲン含有錯陰イオンである。

芳香族スルホニウム塩は公知でありそして当業者に認められている。例えば、ジー・エツチウイーガンド (G. H. Wiegand) 等の *Synthesis and Reactions of Triarylsulfonium Halides*, J. Org. Chem. 33, 2671-75 (1968) に記載された工程に従つてトリアリール-置換スルホニウム化合物が製造できる。またアルキル置換を有する芳香族スルホニウム塩はケー・オークボ (K. Okubo) 等の J. Org. Chem. 36, 5149-55 (1971) に記載される工程によつて製造できる。トリアリール置換スルホニウム化合物を製造するための好適な方法はここで参照として挿入される米国特許 4,280,764 に記載され、これからスルホニウム錯塩が作られる。所望の錯陰イオンの金属又はアソモニウム塩で複分解によつてハロゲン化物塩のようを対応する単納塩からスルホニウム錯塩

特開昭52-30899(9)
が製造できる。

このスルホニウム錯塩は少くとも一つの、そして好ましくは三つの芳香族基で置換される。代表的な基は 4 ないし 20 炭素原子を有する芳香族基であり、そしてフェニル、チエニル及びフラニル基から選択される。これらの芳香族基は選択的に一つ又はそれ以上の縮合ベンゾ環 (例えばナフチル等 ; ベンゾチエニル、ジベンゾチエニル ; ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル等) を有する。この芳香族基はまた所望に応じてエポキシド及びヒドロキシと本質上非反応性である一つ又はそれ以上の下記の非塩基性基により置換してもよい ; ハロゲン、ニトロ、アリール、エステル基 (例えばアルコキシカルボニル、例えばメトキシカルボニル及びエトキシカルボニル、フェノキシカルボニル及びアシルオキシ、例えばアセトキシ及びプロピオニルオキシ) 、スルホエステル基 (例えばアルコキシスルホニル、例えばメトキシスルホニル及びプロキシスルホニル、フェノキシスルホニル等) 、アミド基 (例えばアセトアミド、ブチルア

51

ミド、エチルスルホンアミド等) 、カルバミル基 (例えばカルバミル、N-アルキルカルバミル、N-フェニルカルバミル等) 、スルファミル基 (例えば、スルファミル、N-アルキルスルファミル、N,N-ジアルキルスルファミル、N-フェニルスルファミル等) 、アルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、プロキシ等) 、アリール基 (例えばフェニル) 、アルキル基 (例えばメチル、エチル、ブチル等) 、アリールオキシ基 (例えばフェノキシ) 、アルキルスルホニル (例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、等) 、アリールスルホニル基 (例えば、フェニルスルホニル基) 、ペルフルオロアルキル基 (例えば、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル等) 、及びペルフルオロアルキルスルホニル基 (例えばトリフルオロメチルスルホニル、ペルフルオロブチルスルホニル等) 。

好適な芳香族スルホニウム錯塩ホト開始剤の例は下記のものを含む：

トリフエニルスルホニウムテトラフルオロボレ

52

ート

メチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート

ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロスルホニウム

トリフエニルスルホニウムヘキサフルオロスルホニウム

トリフエニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

シフエニルナフチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート

トリトリスルホニウムヘキサフルオロスルホニウム

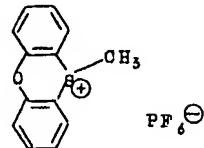
4-ブロムジフェニルスルホニウムヘキサフルオロボレート

4-クロロジフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

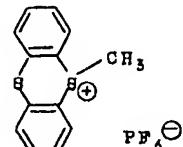
トリス (4-フェノキシフェニル) スルホニウム

ムヘキサフルオロホスフエート
 ジ(4-エトキシフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート
 4-アセトキシ-フェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート
 トリス(4-チオメトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフエート
 ジ(メトキシスルホニルフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート
 ジ(メトキシナフチル)メチルスルホニウムテトラフルオロボレート
 ジ(カルボメトキシフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロホスフエート
 4-アセトアミドフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート
 ジメチルナフチルスルホニウムヘキサフルオロホスフエート
 トリフルオロメチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート
 メチル(N-メチルフェノチアジニル)スルホ

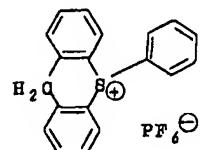
特開平52-30899(10)
 ニウムヘキサフルオロアンチモネート
 フエニルメチルベンジルスルホニウムヘキサフルオロホスフエート



(10-メチルフェノキシアシニウムヘキサフルオロホスフエート)

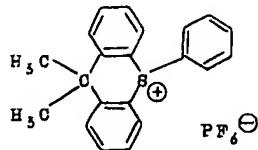


(5-メチルチアセレニウムヘキサフルオロホスフエート)

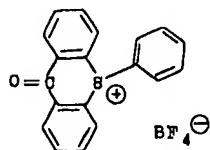


(10-フェニルチオキサンテニウムヘキサフルオロホスフエート)

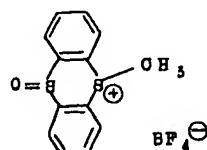
55
ルオロホスフエート)



(10-フェニル-9,9-ジメチルチオキサンテニウムヘキサフルオロホスフエート)

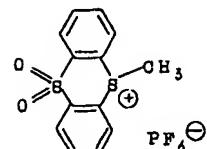


(10-フェニル-9-オキソチオキサンテニウムテトラフルオロボレート)



(5-メチル-10-オキソチアソスレニウムテトラフルオロボレート)

56



(5-メチル-10,10-ジオキソチアソスレニウムヘキサフルオロホスフエート)

本発明の組成物に使用に適している芳香族スルホニウム錯塩の中で、好適な塩はトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフエートのようないわゆるトリアリール錯換塩である。トリアリール錯換塩はモノ及びジアリール錯換塩より更に熱安定性があるのでこれらが適し、これにより長い貯蔵寿命を有するワンパートの硬化可能な系を供する。また一定の露光で光硬化の速度はトリアリール錯換塩が使用される時より大きい。トリアリール錯換塩はまた染料増感に対して更に受け易い。結果的に、この錯塩の使用はグラフィック技術の適用及び近紫外線と可視光が露出のため使用される他の適用に亘りと更に有用である光重合可能な組成物を生ずる。

本発明の光重合可能な組成物は接着剤、コーティング及びシーリング化合物、成形及び鋳造化合物、ボッティング及びカプセル化化合物、含浸及び被覆化合物等として、使用される特定の有機物質及び芳香族スルホニウム錯塩に応じて使用できる。この光共重合可能な組成物はワンパートのその場硬化組成物として使用できる。

所望に応じて、この光共重合可能な組成物に約50容積%までの又はそれ以上の種々の従来の非基本的充填剤（例えば、シリカ、タルク、ガラス砕、粘土、粉末金属、例えばアルミニウム、酸化亜鉛等）粘度調節剤、ゴム、粘着化剤、顔料等を含有させてもよい。

この光共重合可能を組成物は優れた衝撃抵抗と耐摩耗性、及び金属性、プラスチック、ゴム、ガラス、紙、木及びセラミックスのような堅い、彈性的かつ可塑性基質へ接着；殆どの溶剤と化学品に対する優れた耐性そして高い解像力の像を形成するその性能により保護コーティングとグラフィック技術の分野で種々の適用に特に適している。こ

39

また電子ビーム照射へ露出により重合できる。概して言えは、必要な線量は1以下ないし10メガラット又はそれ以上である。電子ビーム硬化の主張を利点の一つは高底に着色された組成物が活性輻射線へ露出することより早い速度で有効に硬化できることにある。

この硬化はトリガされた反応であり、即ち芳香族ヨードニウムアはスルホニウム錯塩のデグラデーションが一度輻射線源へ露出により開始されると、この硬化反応が進みそして輻射線源が除去された後にも続く。輻射線源へ露出の間又は後で熱エネルギーの使用は一般に硬化反応を促進し、そして温度に溫和を増加さえも硬化速度を大いに促進する。

本発明の光重合可能な組成物に有用な芳香族ヨードニウム錯塩はそれ自体紫外線にのみ感光性である。しかしながら、これらはここで参照として挿入される米国特許 No. 3,729,515 の教示に従つて、公知の光分解性有機ハロゲン化合物のための増感剤によりスペクトルの近紫外及び可視区域

特開昭52-30899(11)
の用途の中にはケミカルミリングのために酸-及びアルカリレジスト像、グラビア像、オフセット版面、フレキソグラフィック印刷、スクリーンレスリトグラフィー、レリーフ印刷版面、ステンシルメーリング、印刷回路のためのマイクロ像、情報蓄積のためマイクロ像、紙、ガラス、金属表面及び光硬化保護コーティングの装飾を創造することができる。この組成物はまたガラス布等の基質に含浸するために使用されて熱硬化性液体組成物が使用に適さない多くの製造及び修理工程に有用である貯蔵安定性生成物を得る。

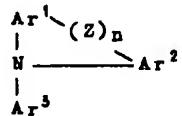
本発明の組成物の光重合は紫外線と可視スペクトル区域以内の波長で活性輻射線を放出する任意の輻射線源に組成物を露出すると起こる。好適な輻射線源は水銀、キセノン、カーボンアーク及びタンクステンフィラメントランプ、太陽光等を含む。露出は使用される特定の対応可能物質と芳香族錯塩の量、そして輻射線源及び源からの距離と硬化されるべき被覆の厚さに応じて、約1秒以下ないし10分又はそれ以上である。この組成物は

40

に増感できる。例示の増感剤は下記のカテゴリ内に見られる：芳香族アミン、及び着色された芳香族多環式炭化水素。強塩基性アミノ化合物は重合を遅延するのでこの化合物の使用はあまり望ましくない。

本説明の光重合可能な組成物に有用な芳香族スルホニウム錯塩はそれ自体紫外線にのみ感光性である。しかしながら、これらは選択された一群の増感剤によりスペクトルの近紫外及び可視区域に増感される。有用な増感剤は下記のカテゴリー内に見られる：

(1) 式：



(式中 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は 6 ないし 20 炭素原子を有する芳香族基であり、そして同一又は異なるてもよい。この芳香族基は所望に応じてヒドロキシル、アルコキシアシル又はアルキルで置換してもよい。Z は酸素；イオウ； $\theta=0$ ； $\theta=0$ ； $\theta=\theta=0$ ；

る芳香族第三ジアミン。

(3) 少くとも三つの縮合ベンゼン環を有しそしてエフ・エー・マットセン (F. A. Matson) の J. Chem. Physics 24, 602 (1956) の方法により計算されるように、約 7.5 ev 以下のイオン化エネルギーを有する芳香族多環式化合物。

前記の有用な種類内に入る代表的な増感剤は例えばトリフェニルアミン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、アントラセン、9-メチル-アントラセン、ルブレン、ペリレン及びテトラフェニルベンジデインを含む。

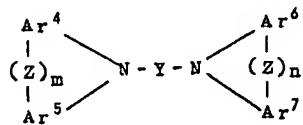
本発明の組成物に使用できる芳香族ヨードニウム又はスルホニウム錯塩の量は有機物質（即ちエポキシドプラスヒドロキシル含有物質）100重量部当り約0.1ないし50重量部、そして好ましくは有機物質の100部当り約1ないし10部である。所望に応じて、この組成物は更に商業上実際の被覆組成物へ後の希釈に適している（例えば、使用される場所で、更にエポキシド又はヒドロキシル含有物質又は両方を添加することによる）時

43

既安定性確保形で（即ち、錯塩の高いレベルで、例えば10ないし30重量%で）製造できる。

概して言えば、複合の速度は一定の誘光又は照射で錯塩の量が増加するにつれて増大する。また複合の速度はまた光強度又は電子線量が増加するにつれて増大する。組成物をより長い波長の輻射線に対して増感性にするため増感剤が使用される組成物に対して芳香族錯塩の部当り約0.01ないし1.0重量部の増感剤が使用できる。

本発明の光共重合可能な組成物は「安全光」条件下で、有機物質と芳香族錯塩及び使用される時には増感剤を単に混合することによつて製造される。この混合を行なう時に所望に応じて好適な不活性溶剤が使用できる。好適な溶剤の例はアセトン、塩化メチレンであり、そしてエポキシド、ヒドロキシル含有物質、芳香族錯塩又は増感剤と認められるに反応しない任意の溶剤を含む。重合されるべき液体有機物質は重合されるべき他の液体又は固体有機物質のため溶剤として使用できる。材料の溶液を得ることを補助するため、そして被



（式中 Y はアリーレン及び Ar⁸-Z-Ar⁹ から選択された2価の基であり、ここで Z は芳香族第三アミンに対して前記に記載した通り；Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸ 及び Ar⁹ は6ないし20炭素原子を有する芳香族基でありかつ同一又は異なつてもよく；そして m と n はゼロ又は1である。この芳香族基は所望に応じてヒドロキシル、アルコキシ、アシル又はアルキルのような基で置換できる）を有す

44

る目的のために組成物へ好適な粘度を供することを補助するため不活性溶剤が使用できる。温熱を加熱と共に又はなしで有機物質に芳香族錯塩と増感剤を単に溶解させることにより無溶剤組成物が製造できる。

本発明を例示するのに役立つ下記の実施例では、特記しない限りすべての部は重量部であり、そしてすべての百分率は重量百分率である。

実施例 1-5'

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート 0.5 部と 2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン 0.05 部を含有するエポキシ樹脂（エポキシ当量 185）10 部へ、下記の表に示すように、別々の例で種々の量のポリオキシテトラメチレングリコール（‘ポリメグ’ (Polymeg) 650*（商品名）、ヒドロキシル当量 525）を添加した。優れた安全性を有する生成溶液を厚さ 100 ミクロンの光共重合可能な被覆を與すようにポリエステルフィルム（75 ミクロン）上にナノフ被覆した。これらの試料を 7 インチ（17.5cm）

の距離でゼネラルエレクトリック H 5 T 7 500 ワット水銀蒸気灯に各々露出した。硬化するのに各試料の被覆のために必要とされる時間を第1表に記録する。硬化後、各被覆を自立性フィルムの形でポリエステル基質からストリップできた。

第 1 表

実施例/部	'ポリメグ650' (商品名) (部)	露出時間 (秒)
1	2	20
2	4	35
3	6	40
4	8	45
5	10	50

実施例 1 - 5 の各々で硬化した被覆(即ちフィルム)は透明であり、そしてフィルムの可撓性は実施例 1 から 5 へ連続して増加し、一方フィルム収縮は減少した。

各フィルムの秤量した試料をアセトンで満たし

ス)、100% 固体光共重合可能な組成物を製造した:

	部
エポキシ樹脂(当量 157)	5
ポリオキシエチレングリコール(当量 200)	2
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート	0.25
2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン	0.025

50°Cで50分間加熱しつかきませながらこの成分を混合した。次に生成する貯蔵安定性組成物を75ミクロンの厚さで被覆しそして5インチ(12.7mm)の距離で275ワットゼネラルエレクトリック太陽灯に5秒間露出した。透明な自立性、丈夫なフィルムが得られた。

実施例 7

6時間下記の成分をボールミルすることによつて着色された、100% 固体の、流動性の、光共重合可能な、貯蔵安定性組成物を製造した:

特開昭52-30899(13)
たジャーに入れ、そして周期的にふりませながら7日間放電した。次に試料をジャーから取り出し、24時間空気中で乾燥し、そして次に再び秤量して重量損失を測定した。実施例 1、2 及び 3 からの試料は各々全重量の 3.7% 及び 7.5% を失つた。すべてのヒドロキシル含有物質は実施例 1、2 及び 3 においてエポキシドと反応し、9.1% 及び 8.5% が実施例 4 及び 5 で各々エポキシドと反応した。

物理的測定により実施例 2 のフィルムは 6500 p.s.i の引張強さと破壊時で 5% 伸びを示し、一方実施例 3 のフィルムは 1060 p.s.i. の引張強さと 5.3% 伸びを有した。これは広範囲の物理的性質がエポキシドとヒドロキシル含有物質の相対量を変えることによつて本発明の組成物から得られることを示す。

実施例 6

下記の成分を使用して低粘度(1,3ストーク

47

48

	部
エポキシ樹脂(当量 157)	6
ポリオキシエチレングリコール(当量 200)	5
酸化亜鉛	9
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート	0.25
2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン	0.025

この組成物の 55ミクロン厚さのフィルムを 5 インチ(12.7mm)の距離で 275 ワットゼネラルエレクトリック太陽灯へ 60 秒間露出により可撓性、自立性白色フィルムへ硬化した。

実施例 8 - 20

別々の実施例で種々のエポキシド、ヒドロキシル含有物質及び錯塩ホト開始剤を使用して幾つかの光共重合可能な貯蔵安定性組成物を製造した。温かに加熱しながら成分を共に混合することによつて組成物を製造した。使用した成分、及び露光条件を下記の第 1 表に示す。この太陽灯は 5 インチ(12.7mm)の距離で使用した 275 ワットゼネラルエレクトリック太陽灯であり、そして H 5

T 7 は 7 インチ (17.5 cm) の距離で使用したゼネラルエレクトリック 500 ワット水銀蒸気灯であつた。各実施例において、十分に硬化された、透明な、丈夫な、可挠性フィルムが得られた。

51

第 1 表

実施例 No.	エボキシド (5 重量部)	ヒドロキシル含有物質		錯 塩		増感剤		被覆厚さ (ミクロン)	露出 (秒)	ランプ
		型 式	重 量 部	型 式	部	型 式	部			
8	' ERL-4221 '	' PPG-400 '	5	$\phi_2\text{IPP}_6$	0.25	DMA*	0.025	150	80	太陽灯
9	,	' PEG-1000 '	5	,	,	,	,	50	55	,
10	' エボン 828 '	' PPG-400 '	1	,	,	,	,	75	40	HST7
11	' DER-551 '	ジエチレングリコール	0.5	,	,	,	,	45	45	,
12	' ERL-4221 '	' PEG-400 '	2	$\phi_2\text{SOH}_5\text{PF}_6$,	,	,	50	240	,
13	' DER-551 '	' ポリメグ 1000 '	5	$\phi_2\text{IPP}_6$,	,	,	90	35	,
14	,	' ポリメグ 2000 '	2	,	,	,	,	100	45	,
15	' ERL-4221 '	' PPG-400 '	5	$\phi_3\text{SPP}_6$	0.20	無し		50	90	,
16	,	,	5	$\phi_2\text{ISOB}_6$,	無し		50	180	,
17	' エボン 1004 '	' ポリメグ 650 '	1	$\phi_3\text{SPP}_6$	0.25	DMA	0.025	90	500	,
18	' エボン 1010 '	,	1	,	,	,	,	50	500	,
19	' ERL-4221 '	' PEG-400 '	2	$\phi_2\text{IPP}_6$	0.025	無し		50	600	,
20	' DER-551 '	' PEP-550 '	2	,	0.20	トリフェニル-アミン	0.02	50	120	,

* 2 - エチル - 9 , 10 - ジメトキシアントラセン

実施例 2-1

示した様で下記の成分を室温でかきませることによつて貯蔵安定性光共重合可能な組成物を製造した：

部

ヒドロキシル含有物質 ['クリセル (Klucel) B' (商品名) 第二水酸基を 含有するヒドロキシルプロピル化セル ロース重合体の 1.5% メタノール溶液]	1.6
エポキシ樹脂 ['ERL-4221' (商品名)]	1.4
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ ホスフエート	0.56
2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン	0.11

針金を巻いた棒を使用して約 60 ミクロンの湿性厚さでこの生成する組成物を陽極処理アルミニウムシート上に被覆した。乾燥した試料を 5 インチ (12.7 cm) の距離で 275 ワットゼネラルエレクトリック太陽灯に 60 秒間 T2 写真用ステップタブレットを通して露出した。次に露出した試料を流水下に保つて非光不溶化区域を溶解する。ステップタブレットの 7 ステップアルミニウムシート (7.5 ミクロン) の上に 50 ミクロンの湿性厚さにナイフ被覆し、そして 1 時間風乾した。この試料を実施例 2-1 の方法に従つて 1.5 秒間露出しそして次にメタノールに浸漬した。現像後ステップタブレットの 4 ステップが残つた。

53

7.5 ミクロン) の上に 50 ミクロンの湿性厚さにナイフ被覆し、そして 1 時間風乾した。この試料を実施例 2-1 の方法に従つて 1.5 秒間露出しそして次にメタノールに浸漬した。現像後ステップタブレットの 4 ステップが残つた。

実施例 2-3

実施例 2-2 におけるように貯蔵安定性光共重合可能組成物を製造したが、ただし ' プチバール B - 7.5' (商品名) を ' プチバール B - 9.8' (商品名) (30,000 - 34,000 の分子量、 1.8 - 2.0% のヒドロキシル含量、 0 - 2.5% のアセテート含量、及び 80% のブチラール含量を有する市販のポリビニルブチラール樹脂) で置き換えた。この組成物を被覆し、乾燥し、そして 2.0 秒間露出し、次に実施例 2-2 の工程に従つて現像した。現像後ステップタブレットの 5 ステップが残つた。

実施例 2-4 - 2-6

' アルコールソリューピルブチレート ' (商品名) (平均して 47.2% のブチリル、 1.6% のア

ト上に残つた。硬化した被覆はインキ受容性であり、かつリトグラフィー印刷版面として有用であった。

実施例 2-2

下記の成分を共にかきませることによつて貯蔵安定性光共重合可能な組成物を製造した：

部

ヒドロキシル含有物質 [' プチバール B - 7.5 ' (商品名) の 1.0% メタノール溶液]	2.5
ローブタノール	2
エポキシ樹脂 (' ERL-4221 ')	1
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート	0.4
2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン	0.12

この ' プチバール B - 7.5 ' (商品名) は 50,000 - 80,000 の分子量、 1.7.5 - 2.1.0% のヒドロキシル含量、 0 - 2.5% のアセテート含量、及び 80% のブチラール含量を有する市販のポリビニルブチラール樹脂である。

この組成物をポリエステルのフィルム (厚さ

54

セチル及び 4.5% のヒドロキシル含量を有する市販のセルロースアセテートブチレートエステル) の 1.0% 溶液 (メタノール中) 2.5 部にジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート 0.4 部及び 2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン 0.12 部を溶解することによつてマスター溶液を製造した。別々の実施例で、マスター溶液 5 部を種々のエポキシドと混合し、生成する貯蔵安定性組成物を陽極処理アルミニウムシート上に被覆し、そして次に実施例 2-1 の工程に従つて現像したが、ただしこの露出したシートを水の代りにメタノールで現像した。使用したエポキシド、露出時間、及び不溶性のままであるステップタブレットのステップの数を下記の第 I 表に示す。

第 I 表

実施例/部	エポキシド	露 出 (秒)	不溶性ステップ
2-4	' DER-331 ' 0.5	30	4
2-5	' ERL-4221 ' 0.5	60	5
2-6	' DER-XD7818 ' 0.1	60	7

' D R - X D 7 8 1 8 ' (商品名) は 5 4 0 0
cps の粘度及び 165 のエポキシド当量を有する
芳香族グリシジルエーテル型のエポキシ樹脂である：ダウケミカル社から市販。

実施例 2 7

下記の成分を共にかきませることによつて貯蔵
安定性光共重合可能を組成物を製造した：

	部
ヒドロキシル含有物質 (' プチバール B - 7 6 ' の 1 0 %)	
アセトン溶液	12.5
ニ - プタノール	1
エポキシ樹脂 (' ERL - 4221 ')	0.4
トリフエニルスルホニウムヘキサフルオロ ホスフェート	0.2
トリフエニルアミン	0.06

' プチバール B - 7 6 ' は 5 0,0 0 0 - 8 0,0 0 0
の分子量、 17.5 - 21% のヒドロキシル含量、
0 - 2.5% のアセテート含量、及び 80% のプチ
ラール含量を有する市販のポリビニルプチラール
樹脂である。

特開昭52-30899(16)

この組成物をポリエステルのフィルム (7.5
ミクロン) 上に 5.0 ミクロンの混性厚さにナイフ被
覆し、そして 1 時間風乾した。次に実施例 2 1 の
工程と装置を使用して、 2 分間 275 ワット太陽
灯へこの試料をステップタブレットを通して露出
し、その後に試料にメタノールを噴霧した。被覆
の不溶化により 3 固体ステップと 4 部分ステップ
が残つた。

実施例 2 8 - 4 3

別々の実施例では幾つかの貯蔵安定性光共重合
可能な組成物を製造し、ここでは光に露出すると
エポキシドが種々の型式のヒドロキシル含有末端
化ポリカプロラクトン及び脂肪族ポリオールと共に
共重合する。これらの種々の組成物を下記の第
II 表に記載する。各実施例では成分を温熱に加熱
しながら共にかきませた。露出すると (第 I 表に
表示した条件下で) 組成物は透明を、丈夫を、可
機性フィルムへ硬化した。太陽灯は 5 インチ (12.7
mm) の距離で使用した 275 ワットゼネラルエレ
クトリック太陽灯でありそして日立は 7 イン

57

チ (17.5 mm) の距離で使用したゼネラルエレク
トリック 500 ワット水銀蒸気灯であつた。

58

第 IV 表

特開昭52-30899(17)

実施例/6	エポキシド (5重量部)	ヒドロキシル含有物質		錯 塩		増感剤		被覆厚さ (ミクロン)	露出 (秒)	ランプ
		型 式	重 量 部	型 式	部	型 式	部			
28	'ERL-4221'	'POP-0500'	2	$\phi_2\text{SCH}_3\text{PF}_6$	0.25	DMA***	0.025	50	240	HST7
29	'DEN-439'	'パラブレツクス U-148'	3	$\phi_2\text{IPF}_6$	-	-	-	90	25	-
30	'DER-551'	'マルトロン R-68'	5	-	"	"	-	70	90	-
31**	'ERL-4221'	'マルトロン R-14'	2	$\phi_3\text{SPPF}_6$	-	-	-	58	120	-
32	-	'POP-0500'	4	$\phi_2\text{IPF}_6$	-	-	-	64	65	太陽灯 (275W)
33*	-	'POP-0210'	5	-	-	-	-	50	60	-
34	-	'マルトロンR-68'	5	-	-	-	-	75	55	-
35**	-	'パラブレツクス U-148'	3	-	-	-	-	75	35	-
36*	-	'POP-0250'	2	-	-	-	-	64	90	HST7
37	-	'POP-0500'	4	$\phi_3\text{SBBF}_6$	-	無し	-	50	-	-
38	-	-	-	$\phi_2\text{IBF}_4$	-	-	-	-	-	-
39	-	-	-	$(\text{OH}_3\phi)_2\text{IPF}_6$	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	$(\text{OH}_3\phi)_3\text{SPPF}_6$	-	-	-	-	-	-
41	-	-	-	$\phi_2\text{IASF}_6$	-	-	-	-	-	-
42	'エボン 828'	エトキシエタノール	2	$\phi_3\text{SPPF}_6$	0.20	テトラフエニル- ベンジシン	0.02	50	45	-
43	'ERL-4221'	1, 5-プロパンジオール	1	$\phi_2\text{IPF}_6$	-	2-クロロチオキ- サントン	-	50	50	-

* 添加したアセトン 1 部 *** 7,000 psi の引張強さ：伸び 50%

** 添加したアセトン 5 部 **** 2 - エチル - 9, 10 - ジメトキシアントラセン

(60)

実施例 4 4

下記の成分を共にかきませることによつて貯蔵
安定性光共重合可能な組成物を製造した：

	部
エポキシ樹脂('DER-551')	5
ヒドロキシル含有物質('Pop-550')	2
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ ホスフェート	0.2
トリフェニルアミン	0.02

この組成物を厚さ 50 ミクロンに被覆し、そして 7 インチ (17.5 cm) の距離でゼネラルエレクトリック日立 5T7500 ワット水銀蒸気灯へ 5 分間露出し、そしてこれは透明な、丈夫な、可撓性フィルムに硬化した。

実施例 4 5

下記の成分を共にかきませることによつて貯蔵
安定性光共重合可能な組成物を製造した：

	部
エポキシ樹脂('ERL-4221')	5
ヒドロキシル含有物質('Pop-550')	1.5

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホス
フェート

0.2

トリフェニルアミン

0.02

この組成物を厚さ 50 ミクロンに被覆しそして
実施例 4 4 の条件下で 1 分間露出し、そしてこれは
透明な、丈夫な、可撓性フィルムに硬化した。

実施例 4 6 - 4 8

下記の第 V 表に列挙した成分を使用して貯蔵安
定性光共重合可能な組成物を製造した：

実施例/6	46	47	48
'ERL-4221'	61.56	61.56	61.56
ビスフェノール A のジグリシジル エーテル	18.94	18.94	18.94
1, 4-ブタンジオールのジグリ シジルエーテル	5.80	5.80	5.80
ジフェニルヨードニウムヘキサフル オロホスフェート	1.2	1.2	1.2
トリプロピレングリコール	14.2	-	-
トリプロピレングリコールモノ メチルエーテル	-	14.2	-
ガージナー衝撃試験	70	65	50
殺菌後接着	100%	100%	80%

飲料カンの製造に使用される従来のアルミニウムシート ($7.5 \times 20\text{cm} \times 0.6\text{mm}$) のパネル上に(針金を巻いた棒を使用して)各々の組成物を別々に被覆し、そして次にランプの焦点でかつ 160 フィート/分 ($50\text{cm}/\text{分}$) の速度で二つの 200 ワット/インチ紫外線ランプの下で通過させた。被覆されたパネル上に反射された光は約 2.5cm 幅であつた。露出後、この被覆は不粘着性であり、そして周辺温度で数秒内に十分に硬化した。所望に応じて、陽光前に基質を僅かに予熱する(例えば、 $50 - 60^{\circ}\text{C}$)ことによつて硬化時間が短縮される。

硬化フィルムは優れた耐熱性を示す(即ち、9分間 175°C で焼成後、黄褐色又は他の悪影響は示されなかつた)。

ガーデナー (Gardiner) 逆衝撃試験 (ASTM D-2794-69)により硬化フィルムのタフネスを測定した。標準試験は鋼球が硬化被覆の一体性を破壊することなしに硬化被覆パネルの反対側(即ち未被覆)上に落下できる最大の高さ(イン

特開昭52-30899(18)
チ)を測定する。結果をインチ・ポンド(即ち鋼球の重量×インチで最大の高さ)で報告する。

硬化した被覆に大きな \times を切ること、20分間 72°C で水に切れ目をつけたパネルを浸漬すること、このパネルを乾燥すること、 \times の上に感圧性テープ(3M社から市販の'スコッチ'(商品名)セロファンテープ#610)のストリップを固着すること、パネルから 90° の角度でテープを迅速に取外すこと、そしてパネルに接着したままである被覆のフラクションを評価することによつてパネルに対する硬化被覆の接着を評価した。

実施例46と47の被覆したパネル試料は被覆の一体性を破壊することなしにそれ自体が曲げられ、一方実施例48のパネル上の被覆の一体性は破壊された。

実施例49-50

示した重量部で下記の成分を含む二つの溶液を製造した:

6.3

成 分	実施例49	実施例50
エボキシ樹脂 'ERL-4221'	5	5
1, 2-プロパンジオール	2	-
5-クロロ-1, 2-プロパンジオール	-	2
$\phi I^+PF_6^-$	0.2	0.2
アントラゼン	0.02	0.02

この二つの溶液をポリエスチルフィルムの別の試料上に各々2ミル (50ミクロン) の湿性フィルム厚さにナイフ被覆した。各試料を0.75インチの距離で100キロボルト及び2.5ミリアンペア出力の電子ビーム装置へ露出した。4.5メガラッド線量は実施例50の試料を完全に硬化しかつ実施例49へ不粘着性表面硬化を付与するのに十分であつた。14メガラッド線量は実施例49の被覆を完全に硬化した。

代理人 浅村皓
外5名

6.4

6. 添付書類の目録

(1) 願書 別本	1通	(4) 委任状及其の訳文	各1通
(2) 明細書	1通	(5) 優先権延長請求及其の訳文	1通
(3) 図面	1通	(6)	1通

7. 前記以外の登記者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

(3) 代理人

居 所	〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビルディング 331
氏 名	(7204)弁理士 浅 村 雄
居 所	同
氏 名	(6926)弁理士 寺崎 孝一
居 所	同
氏 名	(6772)弁理士 西 立人